

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-093316

(43)Date of publication of application : 26.03.1992

(51)Int.Cl.

C08G 18/44

D06N 3/14

(21)Application number : 02-211136

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 08.08.1990

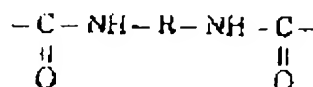
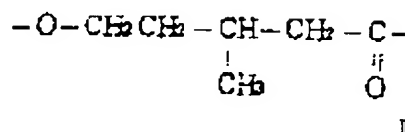
(72)Inventor : TANAKA JIRO
ISHIGURO MICHIIRO
AKAZAWA TOSHIYUKI

(54) POLYURETHANE AND LEATHERY COMPOSITE SHEET PREPARED THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a polyurethane desirable for the production of a leathery composite sheet having good sliminess and being free from the deterioration of the sliminess with time by using a specified polycarbonatediol and a specified polylactonediol and an organic diisocyanate as the principal components.

CONSTITUTION: A polyurethane mainly consisting of a polymerdiol unit (A-1) derived by removing the two hydrogen atoms of the two terminal alcoholic hydroxyl groups from a polycarbonatediol comprising a unit derived by removing the two hydrogen atoms of the two hydroxyl groups from at least one 8-10C alkanediol selected from the group consisting of 1,8-octanediols and 1,9- nonanediols each of which may be substituted with a methyl group and a carboxyl unit of formula I, a polymerdiol unit (A-2) derived by removing the two hydrogen atoms of the two terminal alcoholic hydroxyl groups from a polylactonediol comprising a β -methyl- δ -varelolactone unit of formula II as a structural repeating unit and an organic diisocyanate unit (B) of formula II (wherein R is a bivalent organic group).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-93316

⑬ Int. Cl. 3

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月26日

C 08 G 18/44
D 06 N 3/14NDW
1 0 17602-4 J
7141-4 F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

⑯ 発明の名称 ポリウレタンおよびそれを用いた皮革様複合シート状物

⑰ 特 願 平2-211136

⑱ 出 願 平2(1990)8月8日

⑲ 発 明 者 田 中 次 郎 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 発 明 者 石 黒 通 裕 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 発 明 者 赤 沢 敏 幸 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1 発明の名称

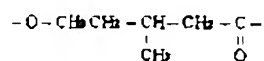
ポリウレタンおよびそれを用いた皮革様複合シート状物

2 発明の要旨

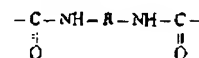
1. メチル基で置換されていてもよい1,3-オクタジオールおよび1,9-ノナンジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種の炭素数8~10のアルカンジオールから2個の水酸基中包含される2個の水素原子を除いた形の単位



で示されるカルボニル単位とを含むポリカーボネートジオールから分子両末端の2個のアルコール性水酸基中の2個の水素原子を除いた形のポリマージオール単位(A-1)、両端鎖返し単位として式



で示される3-メチル-8-バレロラクトン単位を含むポリラクトンジオールから分子両末端の2個のアルコール性水酸基中の2個の水素原子を除いた形のポリマージオール単位(A-2)および一般式



(式中、Rは2個の有機基を表す)

で示される有機ジイソシアネート単位(B)から主としてなるポリウレタン。

2. 請求項1記載のポリウレタンを含むポリウレタン系樹脂と繊維質体とからなる皮革様複合シート状物。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なポリウレタンおよびそれを用いた皮革様複合シート状物に関する。さらに詳しくは、本発明は特定の構造のポリカーボネートジオール成分とポリラクトンジオール成分とを必須成分とするポリウレタンおよび該ポリウレタンを

特開平4-93316 (2)

びポリウレタン系樹脂と繊維基体からなる皮革複合シート状物に関する。

本発明の皮革複合シート状物は、皮革のぬめり感などの優れた風合を有し、しかも耐久性、耐摩耗性および耐熱性に優れていることから、通常の合成皮革および人工皮革が使用されている用途に適用可能であり、例えば靴、鞄、提物、衣料などの素材として有用である。また本発明のポリウレタンは、かかる優れた特長を有する皮革複合シート状物を製造するための前駆材料として有用である。

〔従来の技術〕

従来、繊維基体およびポリウレタン系樹脂よりなる皮革複合シート状物として、いわゆる絹竹き調またはスエード調の絹竹き調皮革および人工皮革が公知である。該ポリウレタン系樹脂としてポリメチルバレロラクトン系ポリウレタン樹脂を用いることが提案されている。すなわち、特開昭50-26019号公報においてはポリ(メチル-γ-バレロラクトン)系ポリウレタン樹脂が

耐加水分解性などに優れ、人工皮革を用いることが記載されている。特開昭31-13076号公報の記載によれば、ポリメチルバレロラクトンポリオールまたはそれとポリカーボネートポリオールとの混合ポリオールを用いて得られたポリウレタン樹脂からなる層を基材上に形成させてなる合成皮革が耐加水分解性、耐光性などに優れたもので優れるとされている。また特開平1-172685号公報には、繊維基体に含浸または塗布することによつて皮革複合シート状物を製造することが可能なポリウレタンを構成しうるソフトエポキシの1つとしてポリ(メチル-γ-バレロラクトン)が挙げられている。一方、特開平2-33384号公報には、2-メチル-1,8-オクタジエンジオール単位を含有するポリカーボネート系ポリオールを有機ジイソシアネートと反応させて得られたポリカーボネート系ポリウレタンを皮革材として用いることによつて柔軟性および耐加水分解性の良好な合成皮革を製造しうるということが記載されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

近年の消費生活における高級化傾向から皮革性重視およびファッション重視の傾向は目を見はるものがあり、合成皮革および人工皮革として用いられている皮革複合シート状物においても従来の要求されなかつた特性に対する要求が厳しくなつてきている。

本発明者が皮革複合シート状物が有するぬめり感に注目して検討したところ、上記特開昭50-26019号公報、特開昭53-315676号公報および特開平1-132645号公報に記載されているようなポリメチルバレロラクトンポリオールと有機ジイソシアネートとを反応させて得られたポリウレタンからは、しつとりとした良好なぬめり感を有する皮革複合シート状物が得られないことが判明した。さらに、特開昭53-315676号公報の記載に準じてポリ(メチル-γ-バレロラクトン)ジオールなどのポリメチルバレロラクトンポリオールとポリ(ヘキシレンカーボネート)ジオールなどの汎用のポリカーボネートジオール

との混合ポリマージオールを有機ジイソシアネートおよび縮合剤と反応させて得られたポリウレタンを使用した場合では、良好なぬめり感および耐熱性を有する皮革複合シート状物は得られないことが判明した。また、上記特開平2-33384号公報に記載されているような2-メチル-1,8-オクタジエンジオール単位を含むポリカーボネート系ポリオールと有機ジイソシアネートとを反応させて得られたポリウレタンからも、良好なぬめり感を備えた皮革複合シート状物が得られないことが判明した。

しかして、本発明の目的の1つは、良好なぬめり感を備え、しかもこの良好なぬめり感の経時的な劣化を伴うことがない耐久性に優れた皮革複合シート状物を製造するためのポリウレタン系樹脂材料として有用な新規なポリウレタンを提供することにある。また本発明の他の目的は、かかる優れた特長を有する皮革複合シート状物を提供することにある。

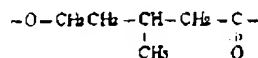
〔課題を解決するための手段〕

特開平4-93316(3)

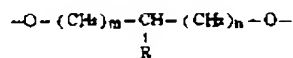
本発明によれば、上記の目的の1つは、メチル基で置換されていてもよい1,3-オクタジオールおよび1,9-ノナンジオールからなる群から選ばれた少なくとも1種の炭素数8〜10のアルカンジオールから2個の水酸基中に含まれる2個の水素原子を除いた形の単位と式



で示されるカルボニル単位とを含むポリカーボネートジオールから分子両末端の2個のアルコール性水酸基中の2個の水素原子を除いた形のポリマージオール単位(A-1)、構成繰返し単位として式

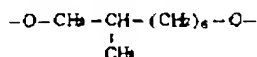


で示されるβ-メチル-γ-バレロラクトン単位を含むポリラクトンジオールから分子両末端の2個のアルコール性水酸基中の2個の水素原子を除いた形のポリマージオール単位(A-2)および一般式



(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、mおよびnはそれぞれ0以上の整数を表し、ここでmとnの和は7または8であるものとする)

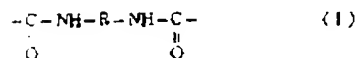
で示される。該アルカンジオール単位(II)は、式



で示される2-メチル-1,8-オクタジオール単位(以下、MOD単位と称する)および/または式



で示される1,9-ノナンジオール単位(以下、ND単位と称する)であることが、得られるポリウレタンがのめり感およびその耐久性において特に優れる皮革保護シート状物を与えることから望ましい。アルカンジオール単位(II)中に含まれることのあるMOD単位およびND単位はそれらのうちの一方のみであつてもよく、また両方であつてもよいが、アルカンジオール単位(II)としてN



(式中、Rは2価の有機基を表す)

で示される有機ジイソシアネート単位(B)から主としてなるポリウレタンを提供することによつて達成される。また本発明の他の目的は、該ポリウレタンを含むポリウレタン系樹脂と繊維基材とからなる皮革保護シート状物を提供することによつて達成される。

本発明のポリウレタンの必須の構成単位の1つであるポリマージオール単位(A-1)を与える上記のポリカーボネートジオール(以下、これをポリカーボネートジオール(B-1)と称する)は、上記の特定の炭素数8〜10のアルカンジオールから2個の水酸基中に含まれる2個の水素原子を除いた形の単位(以下、これをアルカンジオール単位(I)と称する)とカルボニル単位とを必須の構成単位として有し、かつ分子両末端に平均して約2個のアルコール性水酸基を有する。

アルカンジオール単位(I)は、例えば、一般式

D単位とMOD単位の両方を含み、かつND単位とMOD単位とのモル比が90/10〜10/90の範囲内、とりわけ20/80〜80/20の範囲内であることが、得られるポリウレタンがのめり感およびその耐久性のいずれもが特に良好な皮革保護シート状物を与える場合が多いことから一般的に好ましい。

ポリカーボネートジオール(B-1)中には、アルカンジオール単位(I)以外の1種以上のジオール単位が含まれていてもよい。かかるジオール単位としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルカンジオール；1,4-シクロヘキサジオールなどのシクロアルカンジオール；エチレングリコールなどの2個の芳香族アルコールなどのジオールから2個の水酸基に含まれる2個の水素原子を除いた形の単位などが挙げられる。アルカンジオール単位(I)の含有量は、本発明の作用・効果が損

時間平4-03316 (4)

なわれない範囲内であれば特に制限されないが、得られるポリウレタンがぬめり感およびその耐久性のいずれもが特に良好な皮革保護シート状物を与える点から、一般に、ポリカーボネートジオール(A-1)中に含まれる全ジオール単位に対して40モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましい。

ポリカーボネートジオール(A-1)は、上記のとおり少なくとも1種のアルカンジオール単位(8)を含むジオール単位とカルボニル単位から実質的に構成されるが、本発明の作用・効果が損なわれない範囲内の少量であれば、他の構成単位を含んでいてもよい。かかる任意に含まれていてもよい構成単位としては、例えばグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなどの3個以上の多価アルコールから水酸基中の水素原子を除いた形の3個以上の単位などが挙げられる。

ポリカーボネートジオール(A-1)の分子量としては、特に制限されるものではないが、通常のポリウレタンの製造原料として用いられているポ

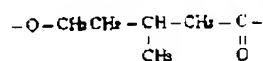
リ(ヘキセンカーボネート)ジオールなどのポリカーボネートジオールが有する分子量の範囲が好適に採用される。中でも数平均分子量が500~10000の範囲内、とりわけ800~5000の範囲内であることが、ポリカーボネートジオール(A-1)およびそれから得られるポリウレタンの取扱い性が良好となり、しかもそのポリウレタンから得られる皮革保護シート状物のぬめり感およびその耐久性がいずれも特に良好となる場合が多いことから、一般的に好ましい。

本発明におけるポリカーボネートジオール(A-1)の製造方法としては特に制限されることなく、公知のポリカーボネートの製造手段が適用可能である。例えば、ポリカーボネートジオール(A-1)は、所望のジオール単位に対応する構造を有するジオール、およびエーレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート、ジアニルカーボネートなどのジアリールカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートなどの炭酸エステルを所望の割合で使用して反応さ

せるか、または該ジオールとエスゲンとを所望の割合で使用して反応させることにより製造される。

本発明のポリウレタンの必須の構成単位の一つであるポリマージオール単位(A-2)を与える上記ポリラクトンジオール〔以下、かかるポリラクトンジオールをポリラクトンジオール(A-2)と称する〕は、分子鎖中に、β-メチル-γ-バレロラクトン単位を必須の構成繰り返し単位として含み、かつ分子鎖末端に平均して約2個のアルコール性水酸基を有する。

ポリラクトンジオール(A-2)を構成するβ-メチル-γ-バレロラクトン単位は、β-メチル-γ-バレロラクトンを開環させた形の式



で示される単位である。ポリラクトンジオール(A-2)はβ-メチル-γ-バレロラクトン単位以外のラクトン単位を含んでいてもよい。かかる任意に含まれることのあるラクトン単位としては、例えばγ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン

などの鎖環を有しないラクトンを開環させた形の単位：α-メチル-γ-バレロラクトン、γ-メチル-γ-バレロラクトン、δ-メチル-ε-バレロラクトン、ε-メチル-ε-バレロラクトンなどのβ-メチル-γ-バレロラクトン以外の鎖環を有するラクトンを開環させた形の単位などの少なくとも1種が挙げられる。β-メチル-γ-バレロラクトン単位の含有量は本発明の作用・効果が損なわれない範囲内であれば特に制限されないが、ぬめり感およびその耐久性において特に優れた皮革保護シート状物を与えるポリウレタンが得られる点から、一般に、ポリラクトンジオール(A-2)中に含まれる全ラクトン単位に対して80モル%以上であることが望ましく、実質的に100モル%であることが特に好ましい。

ポリラクトンジオール(A-2)の分子量としては、特に制限されるものではないが、通常のポリウレタンの製造原料として用いられているポリε-カプロラクトンジオールなどのポリラクトンジオールが有する分子量の範囲が好適に採用される。

特開平4-93316(5)

中でも数平均分子量が500~10000の範囲内、とりわけ800~5000の範囲内であることが、ポリラクトンジオール(8-2)およびそれから得られるポリウレタンが優れた性が良好であり、しかもそのポリウレタンから得られる皮革模複合シート状物のめり感およびその耐久性がいずれも特に良好となる場合が多いことから一般的に望ましい。

本発明におけるポリラクトンジオール(8-2)の製造方法としては特に制限されることなく、公知のポリラクトンの製造手段が適用可能である。例えば、ポリラクトンジオール(8-2)は、所望のラクトン単位に対応する構造を有するラクトンを、重合開始剤としての1分子中に2個の活性水素原子を含有する化合物およびリチウム、ナトリウム、ループチルリチウム、有機などの重合触媒の存在下で10~200℃で閉鎖重合させることによつて製造することができる。重合開始剤として用いられる1分子中に2個の活性水素原子を含有する化合物としては、例えば、エチレングリコー

ル、1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,8-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタレンジオール、ジエテングリコール、テトラエテングリコールなどの炭素数2~22のジオール類；平均分子量200~2000のポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなどの炭素数2~12のオキシアルキレン系または炭素数4~10のオキシシクロアルキレン系を構成繰り返し単位として有するポリオキシアルキレングリコール類；エチレンジアミン、1,4-ブタレンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ビペラジンなどの炭素数2~12のジアミン類などが挙げられる。これらの、1分子中に2個の活性水素原子を含有する化合物を重合開始剤として用いて製造されたポリラクトンジオール(8-2)には、該重合開始剤の分子が

ら2個の活性水素原子を除いた形の2箇の有機基か、ポリラクトンジオール(8-2)の1分子につき1個含有される。本発明の作用・効果が損なわれない範囲内の少量であれば、1分子中に3個以上の活性水素原子を含有する化合物を、重合開始剤として1分子中に2個の活性水素原子を含有する化合物と併用しても差しつかえない。かかる1分子中に3個以上の活性水素原子を含有する化合物としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミンなどの3箇以上のアルコール類などが挙げられる。

本発明のポリウレタンにおいては、ポリマーシオール単位(A-1)とポリマーシオール単位(A-2)との両方が含まれていることが必須である。ポリウレタン中におけるポリマーシオール単位(A-1)とポリマーシオール単位(A-2)との含有割合については特に制限されることなく任意の割合を採用することができるが、中でも数ポリマーシオール単位(A-1)とポリマーシオール単位(A-2)との重量比が90/10~10/90、とり

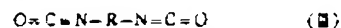
わけ40/20~20/80であることが、得られるポリウレタンがめり感およびその耐久性がいずれも特に良好な皮革模複合シート状物を与える場合が多いことから、一般的に望ましい。

本発明のポリウレタンは、ポリマーシオール単位として、上記のポリマーシオール単位(A-1)およびポリマーシオール単位(A-2)のごとき必須のポリマーシオール単位以外のポリマーシオール単位を含んでいてもよい。かかる任意に含まれていてもよいポリマーシオール単位を与えるポリマーシオールとしては、例えば、ポリ(ヘキシレンカーボネート)ジオールなどの、ポリカーボネートジオール(8-1)以外のポリカーボネートジオール；ポリ(ε-カプロラクトン)ジオールなどの、ポリラクトンジオール(8-2)以外のポリラクトンジオール；ポリ(オキシプロピレン)ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)ジオール等のポリエーテルジオール；ポリエステルジオールなどが挙げられる。上記のポリエステルジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロ

特開平4-93316 (6)

ビレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、1,4-シクロヘキサングリコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオールなどのジオールの少なくとも1種とアジピン酸、ピマリン酸、スベリン酸、ブタライン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの脂肪族または芳香族のジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体の少なくとも1種との組合せ化合物などを挙げることができる。ポリウレタン中のポリマージオール単位(A-1)およびポリマージオール単位(A-2)の含有量の和としては本発明の作用・効果が顕示されない範囲内であれば特に制限されないが、ポリウレタンに含まれるポリマージオール単位の全重量に対して50重量%以上であることが、得られるポリウレタンから製造される皮革鞣製合シート法面のおめり感、その耐久性などの性能が特に良好となる場合が多いことから、一般的に好ましい。

本発明のポリウレタンの必須の構成単位の一つである有価ジイソシアネート単位(B)は、通常、一般式



(式中、 R は初記定数のとおりである)

て示される有機ジイソシアネートから誘導される単位である。一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)中のRが表す2価の有機基としては、例えばヘキサメチレン基などの2価の飽和脂肪族炭化水素基；イソホロンジイル基、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイル基、メチルシクロヘキサジイル基、ジメチルシクロヘキサノールエーテルジイル基などの2価の飽和脂環式炭化水素基；ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、フェニレン基、メチルフェニレン基、ネオペン-エーテルジイル基などの2価の芳香族炭化水素基などが挙げられる。一般式(Ⅱ)で示される有機ジイソシアネートとしては、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ネオペンレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソ

ジブネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフロレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキサメタジイソシアネート、水素トリレンジイソシアネート、水素ペンレンジイソシアネートなどの担体または骨格式のジイソシアネートなどが挙げられる。これらの有機ジイソシアネートの中でもとりわけ4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソフロレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキサメタジイソシアネートなどが、汎用性が高いことなどから工業的に要請するうえで有利である。

本発明のポリウレタンは、上記のとおり、ポリマージオール単位(A-1)、ポリマージオール単位(A-2)および有機シノジマート単位(B)から主としてなるが、これらの構成単位に加えて、該述のごとき延伸剤から誘導される構成単位を少量含有していてもよい。かかる延伸剤から誘導される構成単位の含有量は、通常ポリウレタンに対して30重量%以下である。皮革模複合シート状物の材料として特に好適なポリウレタンを導

る目的においては、ポリカレタンはイソノアセートと反応しうる活性水素原子を分子中に2個含有する環状異性体から誘導される機敏単位をポリカレタンで包みして1~20重量多含有していることが要ましい。

無機原料から精製される無機単位とは、通常のポリウレタンの製造のために使用されているような常用の延伸剤、すなわちイソシアネートに反応しうる2個以上の活性基原子を分子中に有する分子量400以下の低分子化合物から2個以上の活性基原子を除いた形の2個以上の無機単位である。該低分子化合物の代表例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、1,9-ノナジオール、2-メチル-1,8-オクタジオールなどの脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサジオールなどの脂環式ジオール；キシレングリコールなどの2個の芳香族アルコール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブチ

特開平4-93316 (7)

レングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどのポリアルセレングリコール；ジメチロールプロピオン酸などのカルボキシル基含有ジオールなどのジオール；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ネオペンチレンジアミン、イソホロレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミンなどの脂肪族、脂環式または芳香族のジアミン；ビペラジンなどの2個のイミノ基を環式構造の中を含む複素環化合物；アジピン酸ジヒドライド、イソフタル酸ジヒドライドなどのジヒドライド；ヒドラジン；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリンなどの3個以上のアルコールなどが挙げられる。触媒剤としては、上記のジオール、ジアミン、2個のイミノ基を環式構造の中を含む複素環化合物、ジヒドライド、ヒドラジンなどの2個の活性水素原子を分子中に有する低分子化合物の少なくとも1種を単独で、または上記の3個以上のアルコールの少なくとも1種と組み合わせて用いることが好ましい。

ン酸などを使用してもよい。また、上記反応は有機ジイソシアネートに対して不活性な有機溶剤の存在下に行つてもよい。その有機溶剤としては、例えばトルエンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチルなどのエステル；ジメチルホルムアミドなどのアミド；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなどのケトン；テトラヒドロフランなどの環状エーテル；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素等が単独で、または任意の混合物で用いられる。これらの例示された有機溶剤は、イソプロパノール、エタノール、メタノール等のアルコール類と混合して用いてもよい。有機溶剤の存在下に反応を行う場合には、反応終了時における固形分含有量が5～90重量％、中でも10～60重量％となるように有機溶剤の使用量を調整するのが一般的に好都合である。

本発明のポリウレタンは、それ単独で、または他のポリウレタンエラストマーとの混合物で、皮革複合シート状物を繊維基材と共に形成するポリウレタン系樹脂として使用される。かかる本発

明のポリウレタンは、その耐水性において特に優れた皮革複合シート状物を与える点から、本発明のポリウレタンにおいては、30℃で測定されたジメチルホルムアミド溶液中の重量25重量％の溶解度の値が5～2000ポイズの範囲内であることが好ましく、50～900ポイズの範囲内であることがより好ましい。

本発明のポリウレタンを製造するための具体的な操作方式に關しては、公知のウレタン化反応の技術が用いられる。例えば、上記のポリイソシアネートジオール(4-1)、ポリラクトンジオール(4-2)などのポリマージオールおよび炭酸二ナトリウムを混合し、約40～100℃に予熱したのち、有機ジイソシアネートを加え、50～140℃で該時間反応させ、さらに炭酸二ナトリウムを使用した場合と同様または異種の触媒剤を混合し、20～140℃で数時間反応させることにより本発明のポリウレタンが得られる。なおウレタン化反応では、所望により通常のウレタン化反応触媒、例えば有機スズ化合物、有機チタン化合物、三級アミ

ンのポリウレタンと任意に併用しうるポリウレタンエラストマーとしては、通常の人工皮革または合成皮革を形成するために繊維基材とともに使用されているような通常のポリウレタンエラストマーを使用することができる。かかる任意に使用してもよいポリウレタンエラストマーの代表例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、3-ノナル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-ノナル-1,8-オクタジオール、ネオペンチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの低分子ジオールの少なくとも1種とアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの脂肪族または芳香族のジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体の少なくとも1種との組合せ化合物であるようなポリエステルポリオール；ポリ(オキシプロピレン)ポリオール、ポリ(オキシテトラヒドロチレン)ポリオール等のポリエーテルポリオール

特開平4-93316 (8)

：ポリ（メーサプロラフトン）ポリオールなどのポリラクトンポリオール；ポリ（ヘキソレンカーボネート）ポリオールなどのポリカーボネートポリオールなどのポリマーポリオールと有機ジイソシアネートとをすれば延伸剤とを用いて常法によりワレメン化することによって得られたポリウレタンエラストマーなどを挙げることができる。本発明のポリウレタンの使用量としては、皮革複合シート状物を繊維基体と共に構成するポリウレタン系樹脂の全量に対してより重量比以上であることが、得られる皮革複合シート状物のめり感およびその耐久色のいづれもが特に良好となる場合が多いことから、一般的に好ましい。

本発明のポリウレタンを用いて皮革複合シート状物を製造する際に使用される繊維基体は、通常の合成皮革および人工皮革を製造するために使用されているような、織物、織物、不織布などの二次元繊維集合体または三次元繊維集合体である。繊維基体を構成する繊維としては、綿、絹、麻、羊毛、アスベスト等の天然繊維；ビスコースレー

ヨン繊維、絹アンモニアレーヨン繊維等の再生繊維、アセチレート繊維等の半合成繊維、ポリアミド繊維（ナイロン５繊維、ナイロン６６繊維、芳香族ナイロン繊維など）、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリエステル繊維、ホリアクリロニトリル繊維、ポリウレタン繊維、ポリ（アルキレンパラエキソベンジエート）繊維等の合成繊維などの１種または２種以上を用いることができるが、中でも絹、ポリアミド繊維（ナイロン５繊維、ナイロン６６繊維、芳香族ナイロン繊維など）、ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、ポリウレタン繊維等が好適に用いられる。これらの繊維は普通繊維であつてもよく、また後編織物、多孔状繊維などの特殊形状繊維であつてもよい。なお繊維基体は、上記の繊維集合体にポリウレタンエラストマーなどの弾性ポリマーを含浸させたものであつてもよい。

本発明のポリウレタンを使用して製造される皮革複合シート状物は、繊維基体上にポリウレタン系樹脂からなる層が被覆されている、いわゆる

紙付き調または重合体スエード調の形態および繊維基体中からポリウレタン系樹脂が露出されている、いわゆる繊維質スエード調の形態のいずれの形態を有してもよい。ポリウレタン系樹脂からなる層が繊維基体上に被覆されている形態を有する皮革複合シート状物では、本発明のポリウレタンを含むポリウレタン系樹脂からなる層と繊維基体との間に浸透剤および／または中間層が存在していてもよい。かかる浸透剤または中間層を被覆する樹脂としては例えばポリウレタンなどが好適に採用される。本発明のポリウレタンを含むポリウレタン系樹脂は、皮革複合シート状物の使用目的などに応じて、通常の合成皮革または人工皮革において使用されているような各種の添加剤を配合することができる。そのような添加剤として、例えば顔料、染料などの着色剤、無機物還元剤、防酸剤、染整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、界面潤滑剤、滑剤等が挙げられる。

本発明のポリウレタンを用いた皮革複合シート

状物は、通常の合成皮革および人工皮革を製造するために採用されているような、例えば圧式法、乾式法などとして知られている公知の方法に従って製造することができる。

乾式法による皮革複合シート状物の製造方法としては、例えば次のような態様を採用することができる。まず、本発明のポリウレタンを含むポリウレタン系樹脂の溶液を、ドクタータイプにて塗布紙上に塗布し、90～110℃で2～3分間加熱乾燥することによって塗布紙上に皮革用の樹脂層を形成させる。該樹脂層上の樹脂層の上にポリウレタンなどの浸透剤用の樹脂の層を塗布することにもさらすその上に繊維基体をラミネートロールを用いて貼り合せ、90～110℃で2～3分間加熱乾燥する。次いで、得られた被覆体を、40～60℃で2～3日間エージングしたのち、型紙を剥離し、必要に応じてグラビアロールにて取込膜層性上げを行うことによつて、皮革複合シート状物が得られる。なお、本発明のポリウレタンを含むポリウレタン系樹脂の乾燥の順

特開平4-93316 (10)

ポリウレタン溶液（固形分濃度：20重量％）を乾燥厚み25 μ mになるような量で塗布し、100℃で3分間加熱乾燥させることにより表皮層用のポリウレタン皮膜を形成させた。次に前記の皮膜上に、接着剤用ポリウレタン溶液を120 μ mの厚付けになるような量でナイフコーターを用いて塗布し、直ちにその上に、ポリエステル糸を縦糸とし、かつレーヨン糸を横糸として用いて交織することにより得られた起毛布の起毛面を貼り合わせ、次いでラミネートロールにより圧着した。得られた積層体を100℃で2分間乾燥させ、30℃で3日間養生したのち試験系を製造することにより、皮革模複合シート状物を得た。

得られた皮革模複合シート状物の一部を、ジャングルテストを用いて相対湿度95％、温度70℃の条件下で12週間（2000時間）処理した。

上記のジャングルテストに対していない皮革模複合シート状物およびジャングルテストに付された皮革模複合シート状物のそれぞれについて、

10人の成人パネルーに触感（手触り）および視覚（目視）に基づいてぬめり感および表面の表面平滑性を評価させた。ぬめり感については、各パネルーに「しつとりとしたぬめり感で良好なぬめり感を有している」、「良好なぬめり感を有している」、「わずかなぬめり感を有しているように感じる」および「ぬめり感が全く感じられない」の4段階で評価させ、各評価に対応する数値（それぞれ3、2、1および0）でぬめり感を採点させた。また表面平滑性については、各パネルーに「極めて平滑である」、「ほぼ平滑である」、「わずかながら平滑性を有している」および「平滑性が全く感じられない」の4段階で評価させ、各評価に対応する数値（それぞれ3、2、1および0）で表面平滑性を採点させた。ぬめり感および表面平滑性のそれぞれについて、各パネルーの採点の平均値を第1表に示す。

以下に示す

第 1 表

	ぬめり感	表面平滑性
ジャングルテストに付していない試料	2.8	2.7
ジャングルテストに付された試料	2.6	2.6

第1表から明らかなとおり、得られた皮革模複合シート状物は、極めて良好な表面平滑性としつとりとしたぬめり感を強く感じさせることから、高級感を備えたシートである。また該皮革模複合シート状物はジャングルテストに付されたものも極めて良好な表面平滑性としつとりとしたぬめり感を維持していることから、耐加水分解性に優れた耐久性の高いシートである。

比較例1

数平均分子量2000のPMVL、MDIおよびEG（これらのモル比は1：3.4：2.4）をDMF溶液中、35℃で約11時間反応させることにより得られた重量多の表皮層用ポリウレタンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の

30℃での粘度は400ポイズであつた。該溶液をメタルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量％の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1におけると同様にして皮革模複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革模複合シート状物の試料およびそれをジャングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1におけると同様なぬめり感および表面平滑性の評価を行った。各パネルーの採点の平均値を第2表に示す。

第 2 表

	ぬめり感	表面平滑性
ジャングルテストに付していない試料	1.6	2.6
ジャングルテストに付された試料	0.7	0.8

第2表から明らかなとおり、得られた皮革模複合シート状物は、一応良好な表面平滑性を有しているものの、しつとりとしたぬめり感をあまり感

特開平4-93316 (11)

第 3 表

	ぬめり感	表面平滑性
ジャングルテストに 付していない試料	1.2	1.8
ジャングルテストに 付された試料	1.0	1.7

第3表から明らかとなり、得られた皮革複合シート試物は、表面平滑性とぬめり感に劣り、高級感のないものである。

比較例3

エチレングリコールを重合開始剤として用いて、 α -メチル- γ -バレロラクトンを陶器重合することにより得られた数平均分子量2000のポリ(α -メチル- γ -バレロラクトン)ノールを数平均分子量2000のPMVLの代りにそれと同重量で用いる以外は実施例1にかけると同様にして皮革複合シート状物を得た。このようにして得られた皮革複合シート状物の試料およびそれをジャングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1にかけると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行った。各パネルの採点の平均値を第3表に示す。

じさせまいことから高級感に欠けるシートである。
比較例2

ポリカーボネートノールとして、HDとエチレンカーボネートとを重合重合させることにより得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールを用いる以外は実施例1にかけると同様にして皮革25重量%の表皮層用ポリウレタンエラストマーのDMF中の溶解を得た。該溶液の30℃での粘度は410ポイズであつた。該溶液をメチルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量%の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1にかけると同様にして皮革複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革複合シート状物の試料およびそれをジャングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1にかけると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行った。各パネルの採点の平均値を第3表に示す。

該溶液をメチルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量%の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1にかけると同様にして皮革複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革複合シート状物の試料およびそれをジャングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1にかけると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行った。各パネルの採点に基づく平均的評価によれば、得られた皮革複合シート状物は、一応、良好な表面平滑性とぬめり感を感じさせるものの、耐加水分解性に劣り、ジャングルテスト後で表面平滑性とぬめり感が低下し、とりわけぬめり感の低下が著しいことが判明した。

比較例4

エチレングリコールを重合開始剤として用いて、 α -メチル- γ -バレロラクトンを陶器重合することにより得られた数平均分子量2000のポリ(α -メチル- γ -バレロラクトン)ジオールを

数平均分子量2000のPMVLの代りにそれと同重量で用いる以外は実施例1にかけると同様にしてポリマージオール、MDIおよびEGを反応させることにより、濃度25重量%の表皮層用ポリウレタンエラストマーのDMF中の溶解を得た。該溶液の30℃での粘度は400ポイズであつた。該溶液をメチルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量%の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1にかけると同様にして皮革複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革複合シート状物の試料およびそれをジャングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1にかけると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行った。各パネルの採点に基づく平均的評価によれば、得られた皮革複合シート状物は、一応、良好な表面平滑性とぬめり感を感じさせるものの、耐加水分解性に劣り、ジャングルテスト後で表面平滑性とぬめり感が低下し、とりわけぬめり感の

特開平4-93316 (12)

低下が著しいことが判明した。

実施例 2 ～ 5

ポリカーボネートジオールを製造するため使用したNDとMODとのモル比ならびに表面層用ポリウレタンエラストマーを製造するため使用したポリカーボネートジオールおよびPMVLの数平均分子量と重合比およびポリマージオールとMDIとEGのモル比として第4表に示した条件を採用する以外は実施例1におけると同様にして皮革複合シート状物を製造した。なお、ウレタン化反応によつて得られた濃度25重量%の濃縮用ポリウレタンエラストマーのDMF中の懸濁の粘度は約400ポイズであつた。

このようにして得られた皮革複合シート状物の試料およびそれをジヤングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1におけると同様なめり感および表面平滑性の評価を行った。各パネルの優点に基づく平均的評価を第4表に併せて示す。

第 4 表

実施例	表 皮 層 用 ポ リ ウ レ タ ン エ ラ ス ト マ ー				皮 革 複 合 シ ー ト 状 物 の 評 価 結 果 (全 1)			
	ポ リ マ ー ジ オ ー ル				ポ リ マ ー ジ オ ー ル / MDI / EG (モル比)	めり感	表面平滑性	耐久性
	ポリカーボネートジオール		PMVL					
	ND/MOD (モル比)	数平均分子量	数平均分子量	ポリカーボネートジオール / PMVL (重量比)				
実施例2	10/90	2000	2000	80/20	1/34/24	◎	○	A
実施例3	100/0	2000	3000	30/70	1/34/24	○	◎	A
実施例4	50/50	1000	3000	70/30	1/32/22	◎	◎	A
実施例5	50/50	1000	2000	40/60	1/40/30	◎	◎	A

(注1) ◎:極めて良好。

○:良好。

A:ジヤングルテスト(12週間)後のめり感および表面平滑性にほとんど変化なし。

以下=◎

特開平4-93316 (13)

第4表から明らかなとおり、得られた皮革複合シート状物は、表面平滑性、ぬめり感およびそれらの耐久性の全てにおいて優れている。

実施例6

ポリカーボネートジオールとして、ND、MODおよびBDの混合物（モル比は8：8：9）とエチレンカーボネートとを割合混合させることにより得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールを用いる以外は実施例1にけると同様にして重量25重量%の表皮層用ポリウレタンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は390ポイズであつた。該溶液をメタルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量%の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1にけると同様にして皮革複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革複合シート状物の試料およびそれをジャングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1にけ

ると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行つた。各パネルの採点に基づき平均的評価によれば、得られた皮革複合シート状物は極めて良好な表面平滑性とぬめり感を有しており、しかもジャングルテストの結果においてもこれらの良好な表面平滑性とぬめり感は保持されていた。

実施例7

ポリカーボネートジオールとして、ND、MODおよびBDの混合物（モル比は8：8：18）とエチレンカーボネートとを割合混合させることにより得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールを用いる以外は実施例1にけると同様にして重量25重量%の表皮層用ポリウレタンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は420ポイズであつた。該溶液をメタルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量%の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1にけると同様にして皮革複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革複合シート状物の試料およびそれをジャングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1にけると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行つた。各パネルの採点に基づき平均的評価によれば、得られた皮革複合シート状物は良好な表面平滑性とぬめり感を有しており、またジャングルテストの結果においてもこれらの表面平滑性とぬめり感はやや低下しているもののやはり良好であつた。

実施例8

NDとMODとの混合物（モル比：70/30）とエチレンカーボネートとを割合混合させることにより得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールと数平均分子量2000のPMVしとの重量比50：50の混合物からなるポリマージオール、MDIおよびBD（ポリマージオールとMDIとBDのモル比は1：6：5）を常法に従つてDMF溶液中、85℃で約8時間反応させることにより、重量25重量%のポリウレ

タンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は430ポイズであつた。該溶液を、固形分濃度が13重量%になるようにDMFで希釈し、さらに発泡剤としてのアルコール溶性シリコン油とポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマーとの重量比0.5：1の混合物をポリウレタンエラストマーに対して20重量%の量、着色剤としてのカーボンブラックをポリウレタンエラストマーに対して1重量%の量でそれぞれ添加することにより、ポリウレタンエラストマー組成液を調製した。

このポリウレタンエラストマー組成液をポリエチレンシート上に組成重量500g/m²（ポリウレタン量：62g/m²）となるように乾燥法で塗布したのち、ジメチルホルムアミド25重量%水溶液からなる温度40℃の浸漬液中に浸漬した。浸漬したポリウレタンエラストマーシートをポリエチレンシートより剥離し、50℃の熱水中で脱泡剤・洗浄し、乾燥させることにより多孔質のポリウレタンシートを得た。かかる多孔質のポリウレ

特開平4-93316 (14)

メンシートは目付70g/㎡、厚さ0.35mm、見掛け密度20g/㎡であり、表面に対してほぼ垂直の方向に延びた長い空孔のあるスポンジ構造と極めて平滑な表面を有した柔軟なものであった。

この多孔質シートのポリエチレンシートに張っていた面を環状型ポリウレタン接着剤でナイロンノックットに接着させた後、多孔質シートの表面をサンドペーパーで約0.1~0.05mmの厚さになるまで研磨することによって内部の多孔を露出させたところ、均一な気孔によって形成された美しい外観のスエード調の皮革模複合シート状物が得られた。この皮革模複合シート状物はしつとりしたぬめり感を有し、かつ柔軟性およびドレープ性に富む高級感のある黒色のシートであり、原料用素材として好適なものであった。また、この皮革模複合シート状物はジャングルテストの後においてもしつとりとしたぬめり感などの良好な風合を保持していた。

比較例3

NDとMODとの混合物（モル比：50/50）

NDとMODとの混合物（モル比：70/30）とエチレンカーボネートとを混合重合させることにより得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールと数平均分子量2000のPMVLとの重量比30：70の混合物からなるポリマージオール、MDIおよびBD（ポリマージオールとMDIとBDのモル比は1：7.9：6.9）を苛法に従ってDMF溶液中、85℃での9時間反応させることにより、重量25重量%のポリウレタンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は390ポイズであった。該溶液を、固形分濃度が13重量%になるようにDMFで希釈し、さらに添加剤としてのアルコール変性シリコン油とポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマーとの重量比0.5：1の混合物をポリウレタンエラストマーに対して20重量%の量で添加することにより、ポリウレタンエラストマー組成液を調製した。

このポリウレタンエラストマー組成液をポリエチレンシート上に液量600g/㎡となるように塗

とエチレンカーボネートとを混合重合させることにより得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオール、MDIおよびBD（モル比は1：9：5）を苛法に従ってDMF溶液中、85℃での7時間反応させることにより、重量23重量%のポリウレタンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は420ポイズであった。このようにして得られたポリウレタンエラストマーの溶液を用いる以外は実施例8におけると同様にして、ポリウレタンエラストマー組成液の調製、多孔質のポリウレタンシートの製造および皮革模複合シート状物の製造を行った。

得られた多孔質のポリウレタンシートは目付72g/㎡、厚さ0.22mm、見掛け密度0.33g/㎡であり、いびつな空孔のあるスポンジ構造と凹凸の多い表面を有したものであった。また、それを用いて得られたスエード調の皮革模複合シート状物は、しつとりとしたぬめり感を感じさせず、高級感のないものであった。

実施例9

布したのちジメチルホルムアミド25重量%水溶液からなる溶液10℃の濃度溶液中に浸漬した。抽出したポリウレタンエラストマーシートをポリエチレンシートより剥離し、熱水中で洗剤剤、洗浄し、乾燥させることにより得られた平滑な表面平滑性を有する多孔質ポリウレタンシートを得た。

この多孔質シートを、ナイロンーリ亜細細繊維状繊維結合不織布中にポリエステル系ポリウレタンを含有させて得られた厚さ1.2mmの繊維高圧紙、ポリウレタン系接着剤で接着させ、ニメス加工することにより得られた皮革模複合シート状物を得た。

得られた皮革模複合シート状物でのエンゲス模様の竹馬状像は良好であり、該シート状物は、細く長い多数の折れ線を生じ、かつしつとりとしたぬめり感と見た目の重量感とを有する高級感のある皮革模シートであった。また、この皮革模複合シート状物は、ジャングルテストの後においても上記の感々の良好な風合を保持していた。

実施例10

特開平4-93316(15)

NDとMODとの混合物(モル比:70/30)とエチレンカーボネートとを混合重合させることによつて得られた数平均分子量2000のポリカーボネートノールと数平均分子量2000のPMVLと数平均分子量2000のPCLとの重量比40:30:24の混合物からなるポリマーゾールを用いる以外は実施例9におけると同様にして重量25重量%のポリウレタンのDMF溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は370ポイズであつた。このようにして得られたポリウレタン樹脂を用いる以外は、実施例9におけると同様にして銀竹調皮革複合シート状物を得た。

得られた皮革複合シート状物は、実施例9において得られたものと比べるとやや劣るものの、しつとりとしためり感のあるシートであり、ジャングルナスト液においてもこのめり感は十分に保持されていた。

実施例11

NDとMODとの混合物(モル比:70/30)とエチレンカーボネートとを混合重合させること

によつて得られた数平均分子量2000のポリカーボネートゾールと数平均分子量2000のPMVLとの重量比30:70の混合物からなるポリマーゾール、MDIおよびBD(ポリマーゾールとMDIとBDのモル比は1:7.9:6.9)を溶媒に従つてDMF溶液中、85℃での8時間反応させることにより、重量25重量%のポリウレタンエラストマー(以下、ポリウレタンエラストマー(X)と称する)のDMF中溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は400ポイズであつた。

数平均分子量2000のポリブチレンジエート、MDIおよびBD(モル比は1:7.9:6.9)を溶媒に従つてDMF溶液中、85℃での7時間反応させることにより、重量25重量%のポリウレタンエラストマー(以下、ポリウレタンエラストマー(Y)と称する)のDMF中溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は390ポイズであつた。

このようにして得られた2種のポリウレタンエラストマー溶液を、ポリウレタンエラストマー(X)とポリウレタンエラストマー(Y)との重量比

が75:25となるように混合し、固形分濃度が13重量%となるようにDMFで希釈し、さらに添加剤としてのアルコール可溶性シリコーン油とポリオキシエナレン・ポリオキシアプロピレンブロックコポリマーとの重量比0.5:1の混合物をポリウレタンエラストマーに対して20重量%の量で添加することにより、ポリウレタンエラストマー組成液を調製した。

このポリウレタンエラストマー組成液をポリエチレンシート上に重量400g/㎡となるように塗布したのちジメチルホルムアミド25重量%水溶液からなる温度40℃の浸漬液中で浸漬した。浸漬したポリウレタンエラストマーシートをポリエチレンシートより剥離し、熱水中で脱脂し、洗浄し、乾燥させることによつて極めて良好な表面平滑性を有する多孔質ポリウレタンシートを得た。

この多孔質シートを、アイロン・電熱線加熱乾燥機で乾燥中にポリエステル系ポリウレタンを含むさせて得られた厚さ1.2mmの繊維層材に、ポリウレタン浸透液を浸透させ、エンボス加工

することによつて銀竹調皮革複合シート状物を得た。

得られた皮革複合シート状物は、しつとりとしためり感と見た目の真鍮感とを有する高級感のある皮革シートであり、ジャングルナストの液においてもこれらの良好な特性を保持していた。比較例6

数平均分子量2000のPMVL、MDIおよびBD(モル比は1:7.9:6.9)を溶媒に従つてDMF溶液中、85℃での12時間反応させることによつて、重量25重量%のポリウレタンエラストマーのDMF溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は390ポイズであつた。

このようにして得られた重量25重量%のポリウレタンエラストマーのDMF溶液を同濃度のポリウレタンエラストマー(X)のDMF溶液の代りに使用する以外は実施例11におけると同様にして、ポリウレタンエラストマー(Y)のDMF溶液と混合し、次いでポリウレタンエラストマー組成液の調製、多孔質ポリウレタンシートの製造およ

特開平4-93316 (16)

び裏付異皮革複合シート状物の製造を行った。

得られた多孔質ポリウレタンシートは良好な表面平滑性を有していたものの、それから得られた半可調皮革複合シート状物はしつとりとしたぬめり感を感じさせず、かつジヤングルテクトまたは紙面に割れが生じるなど耐久性の不足したものであつた。

〔発明の効果〕

上記の実施例から明らかとなり、本発明によつて提供されるポリウレタンは、良好なぬめり感を有し、かつその良好なぬめり感を高温・多湿下においてさえも長期に亘つて保持しうる耐久性に優れた皮革複合シート状物を与える。かかる本発明の皮革複合シート状物のうち裏付き側の皮革複合シート状物では、裏面の表面平滑性が極めて良好であり、それに表面加工が施されたものでは、折れしわ形態、エンボス型の固定性などにおいて良好な外観を呈する。また本発明の皮革複合シート状物のうちスエード調の皮革複合シート状物においてはスエード感が主へ。すなわち、

本発明の皮革複合シート状物は、皮革感および耐熱性において優れており、加えて二次加工性、例えば裁断加工性、縫製加工性、下着、型押しなどにおいても優れている。

特許代理人 佐田啓二 小 田 啓
パ ー ト ナ ー 平 型 士 平 子 啓